

PAT-NO: JP362283174A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 62283174 A

TITLE: INK COMPOSITION FOR INK JET AND DYEING METHOD
USING SAID
COMPOSITION

PUBN-DATE: December 9, 1987

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HANDA, NOBUYOSHI

MASUDA, YUTAKA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TORAY IND INC

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP61125910

APPL-DATE: June 2, 1986

INT-CL (IPC): C09D011/00, B41M005/00 , C09D011/00

US-CL-CURRENT: 524/560

ABSTRACT:

PURPOSE: The titled composition, containing a dye or pigment or function imparting chemical, medium consisting essentially of water and specific emulsion, having a low viscosity and improved discharging and flying stability and capable of exhibiting excellent preventing effect on feathering.

CONSTITUTION: A composition obtained by blending (A) a dye or pigment, preferably reactive dye or a function imparting agent, e.g. antistatic agent, etc., with (B) a medium consisting essentially of water and further (C) a carboxylic acid-containing polymer capable of solubilizing with an

alkaline
substance and increasing the viscosity in the form of an acid type
emulsion in
an amount of 0.3~10% expressed in terms of solid weight. The
component (C)
is obtained by emulsion polymerizing a carboxyl-containing monomer,
e.g.
acrylic acid, etc., and another polymerizable monomer, e.g. styrene,
etc. A
substrate dyed with the above-mentioned composition is preferably
pretreated
with an alkaline substance, e.g. NaOH, etc., to provide remarkable
effect.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑪ 特許出願公開

昭62-283174

④公開 昭和62年(1987)12月9日

A-8721-4J 審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

②出 願 昭61(1986)6月2日

⑦④代 理 人 弁 理 士 齊 藤 武 彦 外 1 名

与し染色することを特徴とする染色方法。

3. [発明の詳細な説明]

(産業上の利用分野)

本発明は、インクジェット用インク組成物およびそれを用いる染色方法に関し、特にインクの安定性や吐出性が良好でかつ優れたにじみ防止効果を付与するインクジェットインク組成物およびこれを用いる染色方法に関するものである。

(従来の技術)

近年カラーインクジェットプリントの技術の進展にともない、例えば特開昭54-18975号などに示されるように、これを布帛の染色に利用しようとしていることが試みられている。

布帛に利用しようとする、紙に印字する場合に比べ、色が薄く見えたり、にじみが大きいという問題が生ずる。また、染色対象となる布帛の種類は紙にくらべ多種多様である。これらが原因し効果の大きい共通したにじみ防止手段および布帛用のインクジェット用インクは未だ開発されているとは言ひ難い状況にある。

にじみ防止に関し、例えば特開昭54-101991号にカルボン酸含有合成糊剤をインクに添加せしめ、基材をアルカリ物質で前処理し、インクを基材上で増粘させる方法が提案されている。ここで用いられている合成糊剤は「酸型においては水性媒体中の溶解性が低い合成糊剤は好ましくない」と記載されていることおよび実施例から明らかなように水に溶解するタイプのポリカルボン酸が好適なものとして用いられている。

本発明者らの検討によると、この水溶性のカルボン酸含有ポリマは使用濃度が増大するにつれ、版の粘度も著しく増大する特性を有する。

一般に、インクジェットの様に1秒間に数千〜数10万個の液滴を飛翔させる場合、インクの飛翔性やノズル詰りはほぼインクの粘度で決定される。即ち、インクの粘度が高くなると、インクの飛翔が乱れ、長時間の安定吐出が難しく、均一でしかも鮮明な図柄を付与できず、さらに高粘度となると吐出不能となる。にじみ防止性を考慮しなければ、インクの粘度は低いほど（水に近いほど）

好ましいとされている。

水溶性タイプのカルボン酸含有ポリマをインクに添加した場合、上述した様に、使用量にもよるが粘度は上昇傾向にあるため、布帛へのにじみは減少される方向にある。しかし、高圧吐出するインクジェット染色の使命である、インクの飛翔性の面では著しく劣るという難点を有する。一方、粘度低下を目的に使用量を低下せしめると、インクの飛翔性は改善されるが、逆に粘度が低いため、布帛のにじみは大きく、繊細かつ鮮明な図柄は付与できない。

結局、水溶性タイプのカルボン酸含有ポリマをインクに添加する系においては、インクの飛翔性および増粘によるにじみ防止の両者を満足させることは極めて困難であり、布帛に繊細な図柄を描くことは非常に難しい。

（発明が解決しようとする問題点）

本発明の目的は、低粘度で吐出性および飛翔安定性が優れたインクジェット用インク組成物およびそれを用いた染色方法を提供するにある。

（問題点を解決するための手段）

本発明のインクジェット用インク組成物は、染料料または機能付与薬剤を含有する水主媒体のインクジェット用インクにおいて、アルカリ物質により可溶化して増粘可能なカルボン酸含有ポリマーを酸型エマルジョンの形で固形分重量で0.3%〜1.0%含有せしめたことを特徴とする。

本発明の染色方法は上記インク組成物を用いてアルカリ性物質で前処理された基材を染色することを特徴とする。

近年非接触の記録・印字を行うため30〜500μのノズルから噴射するインクを制御することによる印字装置が開発されているが、本発明でいうインクジェット法とは、これを布帛の図柄を形成する染色に応用するものを指す。インクジェット法としては、数多くの方法が考案されている。これらの方法の主なものを、インク小滴の発生方法で分類すると3種の方法があり、本発明にいうインクジェット法は、これらを含めどの方法も包含するものである。第1の方法は、圧電素子の力だけで

インク小滴を必要に応じてオリフィスから噴出させる圧力パルス型（オンデマンド型）である。第2の方法は、加圧したインクを細孔からジェット状に噴出させ、これに振動を加えて小滴に分裂させると同時に電荷を与えて、これを制御する加圧振動型である。第3の方法は、前述の第2の方法が加圧したインクを細孔から噴出させるのに対して、インクを静電引力によりノズルから引き出す静電加速型である。さらに最近、高速化をはかるために、バブルジェットやスリットジェットの開発検討が進められており、これらも当然本発明にいうインクジェット法に含まれる。

本発明のインクジェット用インク組成物は、とくに30〜100μの細径ノズルから、3〜12ドット/mmの高解像度で繊細な柄を描くのに適している。

本発明でインクジェットインク成分に添加するカルボン酸基含有ポリマの酸型エマルジョンとは、カルボン酸基（-COOH）の状態では実質的に水に不溶の微粒子エマルジョンとして存在し、中

和ないしアルカリ性の下で少なくとも一部が—C O O M基(Mはアルカリ金属、アンモニウム、アミン等の塩形成成分)となり可溶化、増粘するポリマのことをいう。

このようなポリマ自体は公知であり、その構造や製法に限定されるものではないが、代表的にはカルボキシル基含有単量体と他の重合性単量体を乳化重合させることにより得られる。

ここでカルボキシル基含有単量体の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、のほかイタコン酸、(無水)マレイン酸などがあげられる。

他の重合性単量体の具体例としては(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸—2—エチルヘキシル、スチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリルなどがあげられる。

さらに必要に応じて多官能の架橋性単量体例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、メチレンビス(メタ)アクリレート、

—60」、「プライマルASE—75」、「プライマルASE—95」、「プライマルASE—108」、「プライマルTT—935」など、大日本インク調製「ボンコートV」、「ボンコートHV」、東亜合成調製「アロンB—300」、「アロンA—7070」などが挙げられる。

本発明のインクジェットインク組成物は通常の着色の目的で顔料(即ち染料又は顔料)や機能付与の目的で機能付与薬剤を含むものである。

ここで染料としては、水溶性染料として直接染料、酸性染料、錯塩酸性染料、ナフトール染料、反応性染料等、のアニオン性染料が好ましく挙げられる。また水不溶性染料として分散染料、遷移染料、油溶性染料等が挙げられる。顔料としては有機顔料、無機顔料が挙げられる。染料のうち好ましいのはアニオン性水溶性染料であり、特に好ましいのは反応性染料である。着色剤以外の機能性薬剤としては、例えば、帯電防止剤、SR剤、難燃剤、吸湿・吸水剤、金属、樹脂等が挙げられる。

ジビニルベンゼンなどのジビニル化合物を少量含有させてもよい。

またカルボキシル基と反応する単量体例えば、メチロール(メタ)アクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸ヒドロキレエチルなども配合することができる。

これらの単量体の配合比についても限定されるものではないが、カルボン酸含有モノマ3~70%、その他のモノマ97~30%、架橋性単量体0~5%、カルボン酸基と反応する単量体0~5%の組成が特に好ましく用いられる。乳化重合の方法についても特に限定はなく公知の方法により重合することができる。乳化重合が好ましいのは生成エマルジョン系をそのままインクの調製に用いるからである。特に通常10~50%の固型分となる系で乳化重合しこれをインクジェットインクに添加するのが好ましい。

このようなポリマエマルジョンはエマルジョン型アルカリ増粘剤として市販されており、具体的にはロームアンドハース社製「プライマルASE

本発明に用いられるエマルジョンは水溶性タイプのカルボン酸含有ポリマと異なり、低粘度である特徴を持ち、使用量によつてインク粘度が増加することはほとんどない。使用量はエマルジョンの構造、乳化剤、着色する基材により若干異なるが、にじみ防止の点で、固形分重量として0.3~10%、特に1.5~5%の範囲とすることが好ましい。インク粘度は、吐出性やノズル詰りの観点から8cp以下、特に5cp以下が好ましい。ここでいう粘度(cp)はE型粘度計による25℃、100rpmでの値である。

顔料の使用量は特に限定されるものでないが、一般的には純色素として0.2~10%の範囲である。

本発明のインクジェットインク組成物の主媒体としては水を用いる。すなわち本発明のインクの必須成分は、水、カルボン酸型エマルジョン、染料または機能性薬剤である。

本発明のインクジェットインクは媒体として、水のほかに、高沸点の水溶性溶剤、例えばグリコール、グリコールエーテル等を併用することが好

ましい。グリコールとしては、エチレングリコール、グリセリン、1,3ブタンジオール、1,4ブタンジオール、 β -チオシグリコール、ジエチレングリコール、2,3ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ヘキシレングリコール、ポリエチレングリコール等が挙げられる。グリコールエーテルとしては、エチレングリコール・モノ・エチル・エーテル、エチレングリコール・モノ・ブチル・エーテル、エチレングリコール・ヘキシル・エーテル、ジエチレン・グリコール・ブチル・エーテル、プロピレングリコール・ブチル・エーテル等が挙げられ、これらは上記のグリコールとの混合物の形で用いてもよい。これらのなかでは、特に親水性の大きい、エチレングリコール、グリセリン、1,3および1,4ブタンジオールが好ましく用いられる。その使用量は5~60%が好ましい。

また本発明のインク組成物において、酸型エマルジョンは塩の感受性が大きく、塩析作用により

ターリングや凝集が発生しやすい。本発明者らの検討によれば、好ましくは塩の濃度はナトリウムイオン(Na^+)換算で0.2モル%以下、更に好ましくは0.13モル%以下の場合にインクの安定性が良好である。

ここでいう塩としては、食塩や硫酸ナトリウムなどの水溶性の塩類が挙げられる。この塩は染料の製造工程ならびに増量剤として従来から用いられているものである。その他、水溶性染料および分散剤としてのイオン成分も塩としての作用を示す。塩濃度の調節のために、必要に応じ、水溶性染料にあつては染料の精製や逆浸透膜や限外濾過などの公知の方法で脱塩処理を行うことが好ましい。また、市販染料の中から、塩の濃度が低い染料(例えばliquid染料)を選択して使用するのが望ましい。水溶性染料にあつても同様であり、精製された染料を分散化処理せしめ、しかも塩などの増量剤の添加のない染料を用いることが好ましい。

本発明において最も好適なインク組成物は、

反応性染料(固形量)	0.2~10%
グリセリン	10~40%
酸型エマルジョン(固形量)	0.3~10%
水	89.5~40%

からなるものであり、インク粘度が8cp以下、好ましくは5cp以下であり、更に塩濃度が0.2モル%以下より好ましくは0.13モル%以下のインク組成物である。

本発明のインクジェット用インク組成物の用途は記録紙および布帛等に限定されるものでないが、アルカリで可溶化および増粘するため、アルカリ物質で前処理された基材を用いた場合に顕著な効果が発現する。

本発明のインク組成物は前記した成分以外に、必要に応じ、表面張力調整剤、防カビ剤、酸素吸収剤、キレート剤等を適宜添加してもよい。

上記の態様において本発明のインクは基材に付与されたアルカリにより増粘し、にじみを防止することができる。にじみ防止の程度は基材により異なるがこの目的のため増粘後のインク粘度が好

ましくは50~10000cp、さらに好ましくは100~5000cpになる様なアルカリ物質で基材を処理することが好ましく、一般的には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ性を示す塩類、トリエタノールアミン等のアミン等が用いられる。基材へのアルカリ物質の付与量は0.1~10%、特に1~3%が好ましい。

基材としては好ましくは各種の繊維構造物すなわち織物、不織布などが用いられる。

(実施例)

以下に実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものでない。

実施例 1

酸型カルボン酸含有ポリマとして、水溶性タイプとエマルジョンタイプのインク適性を比較するため、第1表に示す酸型カルボンを使用し、下記のインク組成(1)、基材(2)およびインクジェット方法(3)で染色した。

(1) インク組成

染料: Cibaeron Red 6B liquid (33%)	1 0 %
(Ciba-Geigy社製 反応性染料)	
グリコール: グリセリン	2 0 %
酸型カルボン酸 (第 1 表)	X %
蒸留水	Y %
	1 0 0 %

インクを作成し、5 μ カットのフィルターでろ過し、20 mm Hg で約 1 時間脱気した。脱気後、東洋計器の E 型粘度計 (100 rpm) で 25 $^{\circ}$ C、35 $^{\circ}$ C でのインク粘度を測定した。

(2) 基 材

木綿から成るブロード織物(A)を用い、炭酸ナトリウム20g/ℓでパッド(絞り率60%)、乾燥(100℃×3分)し、アルカリ前処理された布帛を得た(B)。

(3) インクジェット方法

インクジェット方式	: オンデマンド型
ノズル径	: 60 μ m
ノズルと布帛との距離	: 1 mm
ビエゾ印加電圧	: 50 V
ドット密度	: 8 ドット/mm
ピットアップ	: 2.0 %
布 帛	: (2)で処理されたもの
インク	: (1)のインク組成

の方法でインクジェット染色した。

インクの吐出性はストロボ観察より飛翔性を調べた。また、にじみはマイクロシリンジを用いる μ の液滴を布帛に滴下し、その長径よりドット径 (mm) を求めた。ドット径が小さいほど滲みが小さいことを示す。同様にインクの吐出性が良好なものについて、実機でのドット径 (μ) を顕微鏡観察から求めたものも合わせて示した。

第 1 表に示した酸型ポリカルボン酸は各々、

カーボール
Carbopol # 846 (MW 4000000) : Good rich社製

ポリアクリル酸 (MW 4000000) : 和光純薬社製

プライマル Primal : Rohn & Haas社製

ボンコート : 大日本インク社製

である。

第1図は第1表の結果を図で示したもので、固形量と粘度の関係、また第2図も同様であり、粘度とドット関係を各々示した。

第 1 表

ポリカルボン酸		使用量 (%)		粘度 (c p)		ドット径 (mm)		インクの吐出性	実機でのドット径 (mm)	
			固形量	25℃	35℃	A	B		A	B
水溶性 タイプ (比較例)	カーボホール #846 (2% Sol)	10	0.2	4.1	3.1	14	12	△~○	405	390
		20	0.4	6.8	5.2	14	11	△	—	—
		30	0.6	8.1	5.9	13	10	△	—	—
		50	1.0	22.1	17.3	11	6	×	—	—
	ポリアクリル酸 (25% Sol)	2.5	0.825	3.8	2.1	12	11	△~○	390	380
		5	1.25	4.7	3.8	11	11	△~○	380	370
		10	2.5	8.5	8.1	10	9	△	—	—
		30	7.5	31.5	23.4	8	8	×	—	—
エマルジ ョンタイ プ (本発明)	プライマル	5	1.4	1.6	1.1	14	9	○	390	260
	ASE-60 (28% Sol)	10	2.8	1.6	1.1	13	8	○	380	220
		20	5.6	1.9	1.2	13	8	○	380	220
	プライマル TT- 935 (30% Sol)	5	1.5	1.6	1.2	14	8	○	380	230
		10	3.0	1.6	1.1	13	7	○	380	200
	ボンコート V (28%)	5	1.4	1.6	1.1	13	11	○	380	360
10	2.8	1.6	1.1	13	9	○	380	265		
比較例	ブランク (カルボン酸無添加)		0	1.5	0.98	14	13	○	400	430
	水		0	0.9	0.7			○		

○ 吐出性が著しく良好。

△ 吐出性に乱れがある。

× 吐出不良。

第1表および第1図より、水溶性タイプのポリカルボン酸は固形量の増大により、著しく粘度が上昇する特性を示すが、エマルジョンタイプは殆ど粘度上昇を示さない。インクの吐出性はほぼ粘度で決定され、インク粘度(25℃)が8 cps以下のもの、より好ましくは5 cp以下のものがよく、いずれも良好な吐出性を示す。

一方、布帛のにじみはドット径(mm)(μ)で決定され、マイクロシリンジ法では9 mm以下、実機では300 μ以下のものが繊細な図柄が付与できた。

従つて、インクの吐出性およびにじみ防止の両者を満足させるためには、第2図にみられるようにエマルジョンタイプの増粘剤を用い、インクは8 cps以下であることが望ましい。

(発明の効果)

本発明のインクジェット用インク組成物はインク粘度が低く、飛翔性が良好かつノズル詰りが無く、長時間の連続吐出においても、安定吐出が可能であり、合わせて、にじみ防止が付与できるものであり、実用的な価値は非常に大きいものである。

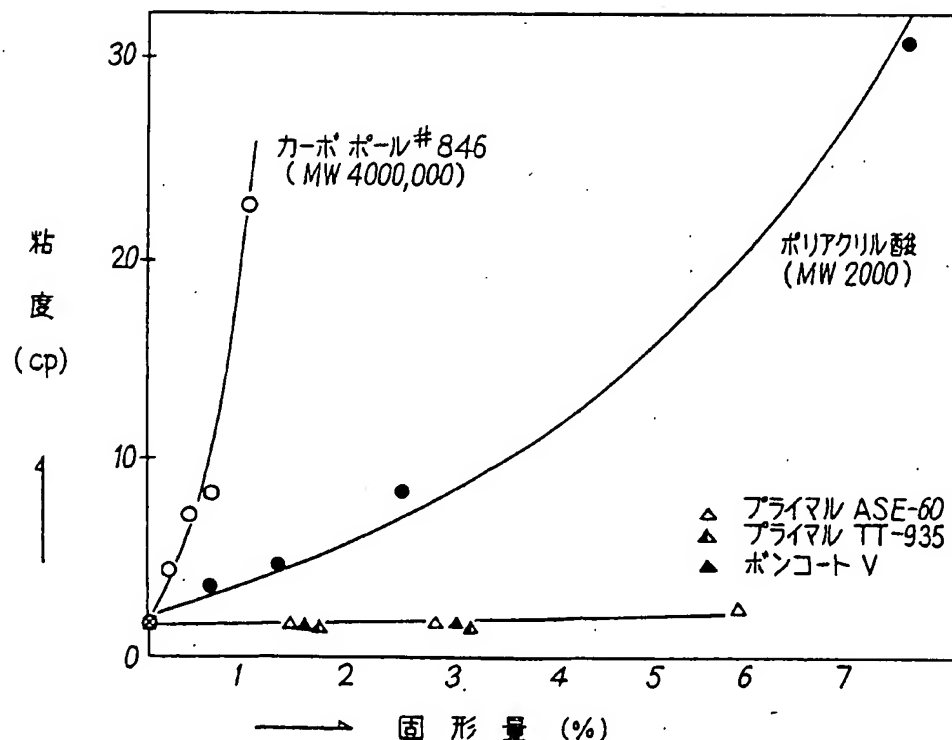
る。

4. [図面の簡単な説明]

第1図は本発明インクジェットインク組成物におけるカルボン酸基含有ポリマの固形量と粘度との関係、第2図は粘度とドット径の関係を示す線図である。

特許出願人 東レ株式会社
代理人 弁理士 齊藤武彦
同 弁理士 川瀬良治

第1図



第2図

